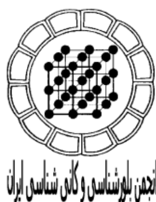
مجله
بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال سی و یکم، شمارۀ چهارم، زمستان ۱۴۰۲، از صفحۀ ۶۲۱ تا ۶۳۲



کانی‌شناسی و زمین‌شیمی کانسار منگنز مزرعه، جنوب‌غرب ماکو، شمال‌غرب ایران

اکرم بهجت [۱]، علی عابدینی*[۱]، فرهنگ علی‌یاری[۲]، علی اصغر کلاگری[۳]

۱- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه ارومیه، ایران

۲- گروه مهندسی معدن، دانشگاه صنعتی ارومیه، ایران

۳- گروه علوم زمین، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۱۱/۱۹، نسخه نهایی: ۱۴۰۲/۲/۱۲)

چکیده: کانسار منگنز مزرعه (جنوب‌غرب ماکو، شمال استان آذربایجان‌غربی، شمال‌غرب ایران) به صورت عدسی‌های پراکنده در محل همبری بازالت‌های بالشی و آهک‌های گودابه‌ای وابسته به مجموعه افیولیتی خوی- ماکو گسترش یافته است. از نظر کانی‌شناسی، کانسنگ‌های این کانسار به طور عمده دربردارنده پیرولوزیت، پسیلوملان، مانگانیت و براونیت هستند که با مقادیر کمتری از هماتیت، گوتیت، کوارتز و کلسیت همراهی می‌شوند. الگوی توزیع عناصر خاکی نادر بهنجار شده به کندریت همراه با برخی از شاخص‌های زمین‌شیمیایی مربوط به لانتانیدها چون La/Ce، $(La/Nd)_n$ و $(Dy/Nd)_n$ خاستگاه گرمابی را برای این کانسار نشان می‌دهند. این امر را برخی از نمودارهای زمین‌شیمیایی از جمله Co/Zn در برابر Co+Ni+Cu، Zn-Ni-Co و Mn-Fe-[Co+Ni+Cu]×10 و نسبت-های عنصری چون Mn/Fe، SiO_2/Al_2O_3، U/Th و Co/Zn تایید می‌کنند. بالا بودن تمرکز لانتانیدها در کانسنگ‌ها (به طور متوسط ۷۶۷ گرم در تن) نسبت به ذخایر گرمابی منگنز شناخته شده تاثیرات فرایندهای درونزایی بر کانسار را آشکار می‌سازد. رخداد بی-هنجاری منفی Eu و Ce بیانگر دمای پایین سیال‌های گرمابی مسئول کانه‌زایی است. وجود مواد آواری در کانسنگ‌ها را می‌توان از تمرکز اکسیدهایی چون Al_2O_3 و SiO_2 نتیجه گرفت.

واژه‌های کلیدی: *افیولیت؛ زمین‌شیمی؛ منگنز؛ گرمابی؛ پیرولوزیت؛ مزرعه؛ ماکو.*

مقدمه

کانسارهای منگنز بر اساس کانی‌شناسی، ترکیب شیمیایی و موقعیت زمین ساختی دارای خاستگاهای متفاوتی هستند و به انواع آبزاد، درونزادی، گرمابی و زیست زادی- باکتریایی رده-بندی می‌شوند [۱]. فرآیندهای آبزاد می‌توانند پوسته‌های فرومنگنز را تشکیل دهند. این پوسته‌ها در کف دریا شکل می‌گیرند و اغلب از عملکرد فرآیندهای میکروبی ایجاد می‌شوند [۲]. رسوب های منگنز درونزادی یا باکتریایی به صورت گرهک و از محلول‌های گرمابی یا آب‌های منفذی نهشت می‌یابند. این رسوب ها در اثر اکسایش مواد آلی شکل گرفته‌اند و با گسترش کانی‌سازی منگنز کربناتی همراه هستند [۱]. ذخایر منگنز گرمابی به صورت لایه‌ای، توده‌های نامنظم و رگه‌های فراگرمایی در نزدیکی دودکش‌های آتشفشانی یا در جزایر کمانی وابسته به فرورانش تشکیل می‌شوند [۳]. عوامل مختلفی چون ویژگی‌های زمین‌شیمیایی، الگوی پراکندگی و محیط تشکیل نیز در تشکیل کانسارهای منگنز اهمیت دارند [۴]. کانسارهای منگنز بر اساس محیط تشکیل به پنج دسته رسوبی- آتشفشانی، رسوبی، دگرگونی، گرمابی و برونزادی تقسیم شده‌اند [۵]. در ایران اغلب ذخایر منگنز شناسایی شده از نوع گرمابی و رسوبی هستند. از ذخایر منگنز گرمابی شاخص می‌توان به معادن ونارچ، رباط کریم، چشمه فرزی، نصیرآباد، بزنین و سنگان [۶-۱۱] و از ذخایر منگنز رسوبی به کانسارهای چالدران، کمر تالار و توکلان [۱۲-۱۴] اشاره کرد.

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۴۴۳۲۹۷۲۷۳۴، نمابر: ۰۴۴۳۲۷۷۶۷۰۷، پست الکترونیکی: abedini2020@yahoo.com

[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.621]

پهنه افیولیتی خوی- ماکو، در شمال‌غرب ایران، از کوه‌های آناتولی در کشور ترکیه شروع شده و به سمت شرق گسترش یافته است. این پهنه نوار گسترده‌ای را در مرز بین ایران و ترکیه تشکیل داده است [۱۵]. کانسار منگنز مزرعه (جنوب-غرب شهرستان ماکو، شمال استان آذربایجان‌غربی) یکی از معادن شاخص منگنز در شمال غرب ایران است که در پهنه افیولیتی یاد شده قرار دارد. تاکنون پژوهشی از نظر زمین-شناسی، کانی‌شناسی و زمین‌شیمی بر روی این کانسار انجام نشده است. در این پژوهش، بر پایه بررسی‌های صحرایی، کانی-شناسی و شیمی سنگ کل، چگونگی تشکیل و گسترش کانسنگ و نوع کانه‌زایی کانسار مشخص شده است.

روش بررسی

بررسی های انجام شده در این پژوهش در دو بخش صحرایی و آزمایشگاهی انجام گردیده است. بخش صحرایی شامل شناسایی و تفکیک واحدهای مختلف سنگی و نمونه‌گیری از سنگ‌های میزبان و پهنه‌های کانه‌دار به تعداد ۱۰۰ نمونه بوده است. بخش آزمایشگاهی با تهیه ۴۰ مقاطع نازک، صیقلی و نازک- صیقلی و بررسی ویژگی‌های سنگ‌نگاری و کانه‌نگاری آنها با میکروسکوپ دومنظوره در گروه زمین‌شناسی دانشگاه ارومیه شروع گردید. در پی آن، برای شناسایی فازهای کانیایی نامشخص در کانسنگ‌های منگنز، تعداد ۶ نمونه انتخاب و در آزمایشگاه زرآزما به روش پراش پرتو X (XRD) بررسی شدند. این تجزیه‌ها با پراش سنج مدل Xpert با شدت جریان ۳۰ میلی‌آمپر، ولتاژ ۴۰ کیلو ولت و زوایای 2Θ بین ۴ تا ۶۰ درجه انجام گردید. افزون بر این، برای تعیین مقادیر عناصر اصلی، فرعی، جزئی و خاکی نادر کانسنگ‌های منگنز، تعداد ۱۱ نمونه برداشت شده به روش‌های طیف‌سنجی فلورسانس پرتو X (XRF) و طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-MS) در آزمایشگاه کانساران بینالود تجزیه شدند. مقادیر مواد فرار (LOI) هر ۱۱ نمونه در آزمایشگاه یاد شده از کاهش وزن یک گرم نمونه پس از گرمادهی در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد برای ۹۰ دقیقه اندازه‌گیری گردیدند. حد آشکارسازی برای تجزیه عناصر اصلی و فرعی (به صورت اکسید) حدود ۰٫۰۱ درصد وزنی بوده است. این در حالی است که عناصر جزئی و خاکی نادر به ترتیب دارای حد آشکارسازی در گستره ۱-۰٫۰۲ و ۰٫۵-۰٫۰۱ گرم در تن هستند.

نتایج و بحث

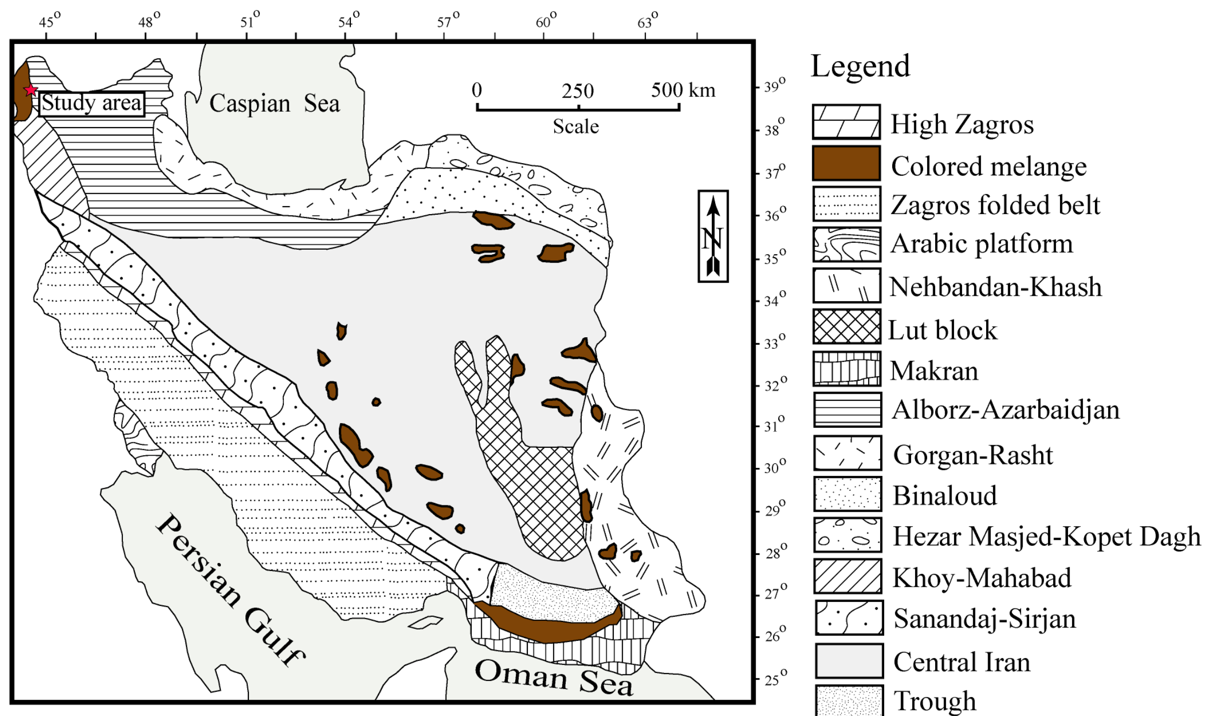
زمین‌شناسی و سنگ‌نگاری

منطقه مورد بررسی، در ۹ کیلومتری جنوب‌غرب شهرستان ماکو (شمال استان آذربایجان‌غربی، شمال‌غرب ایران) قرار دارد. بر اساس تقسیمات پهنه‌های زمین‌ساختی ایران (شکل ۱)، این منطقه بخشی از افیولیت‌های خوی- ماکو [۱۶] است. سنگ-های آهکی اربیتولین‌دار کرتاسه پیشین قدیمی‌ترین سنگ‌های رخنمون یافته در این منطقه بوده که دارای لایه‌بندی ضخیم تا توده‌ای و به شدت دگرگونه و متبلور هستند. واحدهای سنگی کرتاسه پسین شامل سنگ‌های آذرین پریدوتیت سرپانتینیتی شده، گدازه‌های بازالتی بالشی، دیاباز، شیل‌های آهکی و آهک-های گودابه‌ای مربوط به توالی افیولیتی هستند که به صورت یک مجموعه درهم و زمین ساخته دیده می‌شوند. رخداد کانه-زایی منگنز و منگنز - آهن در این توالی افیولیتی از مهمترین ویژگی‌های زمین‌شناسی اقتصادی این منطقه محسوب می‌شود (شکل ۲).

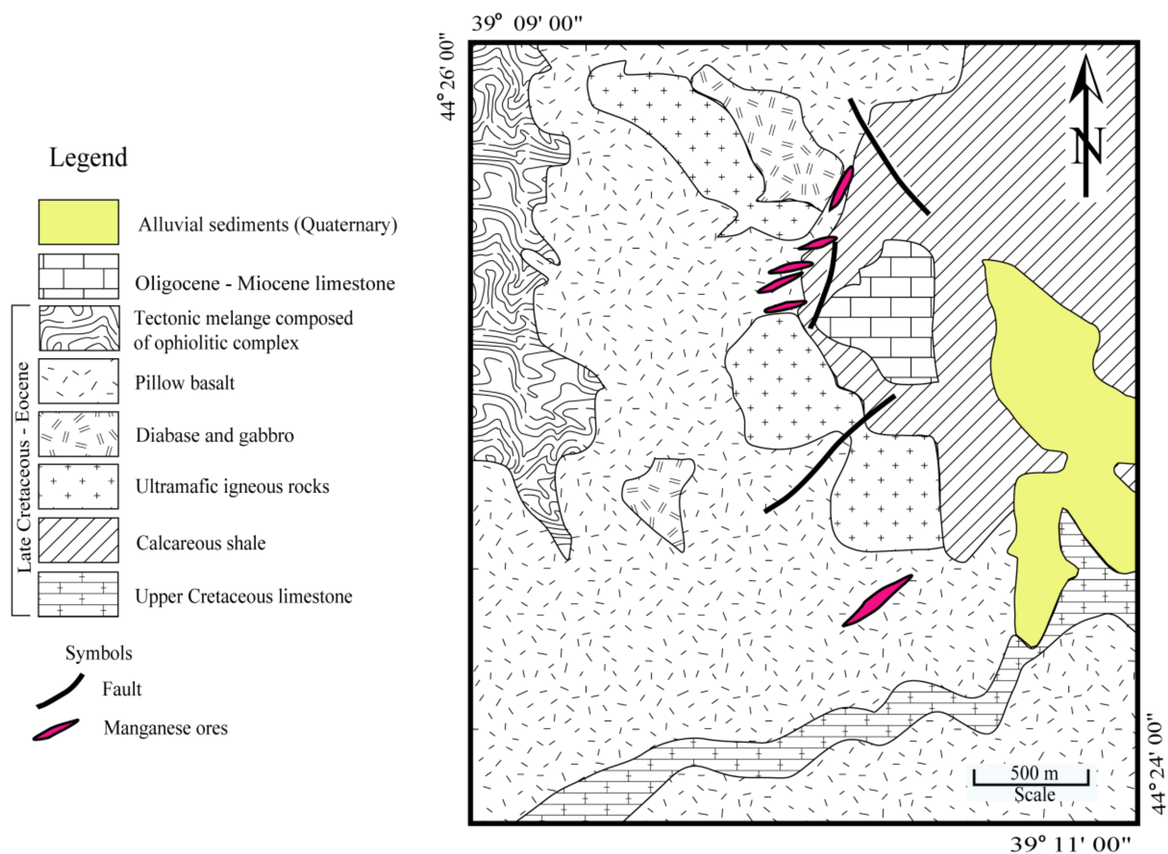
واحد پریدوتیت زمین ساخته: این واحد به طور فراگیر دارای ترکیب هارزبورژیت و به مقدار کمتر دارای ترکیب لرزولیت است. بر اساس بررسی های سنگ‌نگاری، کانی اصلی تشکیل دهنده این واحد سنگی الیوین بوده که دچار فرآیندهای سرپانتینی شدن و ایدنگزیتی شدن گردیده است. سرپانتین‌ها دارای بافت‌های غربالی و بستایت هستند. ارتوپیروکسن پس از الیوین بیشترین فراوانی را دارد و از نوع انستاتیت و برونزیت است. در این واحد سنگی، کلینوپیروکسن‌ها که گاهی با مقدار کمی آمفیبول همراهی می‌شوند به طور بخشی سرپانتینی شده‌اند و خود سرپانتین‌ها نیز همراه کانی‌های تیره (مگنتیت - هماتیت) و کلریت دیده می‌گردند.

واحد دیاباز: این واحد سنگی بیشتر دارای پلاژیوکلاز و کلینوپیروکسن با پوست ماری است. پلاژیوکلازها به صورت تیغه‌ای و با ماکل چندریخت دیده می‌شوند که در اثر عملکرد فرآیندهای گرمابی به اپیدوت و سریسیت تبدیل شده‌اند. پیروکسن که فضای خالی بین کانی‌های پلاژیوکلاز را پر می-کند، به کلسیت و اپیدوت دگرسان شده است. از دیگر فازهای حاضر در این واحد سنگی می‌توان به کلریت و کانی‌های تیره اشاره کرد.

[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.621]



شکل ۱ نقشه پهنه‌های زمین‌ساختاری ایران [۱۶] که براساس آن، منطقه مورد بررسی در شمال‌غرب ایران و در آمیزه رنگین قرار دارد.



شکل ۲ نقشه زمین‌شناسی منطقه مورد بررسی که در آن چگونگی گسترش عدسی‌های منگنز نسبت به سنگ‌های درونگیر نمایش داده شده است.

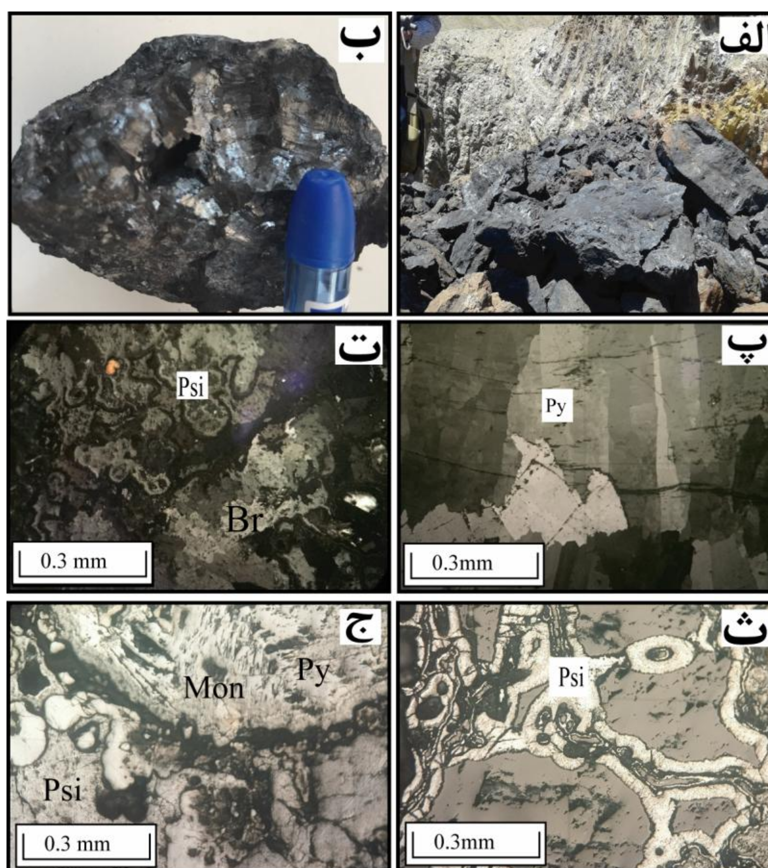
[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.621]

واحد گدازه بازالتی بالشی: این بازالت‌ها دارای بافت پورفیری و زمینه ریزسنگی هستند. در این سنگ‌ها، درشت بلورهای کلینوپیروکسن در اثر فرآیندهای دگرسانی و هوازدگی تجزیه شده، از بین رفته و حفره‌های خالی آنها باقی مانده‌اند. پر شدگی حفره ها با کلسیت و زئولیت باعث رخداد بافت‌های آمیگدالی و بادامی شکل در این سنگ شده است. زمینه ریزسنگی در این سنگ‌ها بافت اسکلتی نشان می‌دهد که در آن پلاژیوکلازها به عنوان فاز غالب به طور عمده به کانی‌های کلسیت و اپیدوت تجزیه شده‌اند. آمفیبول در این واحد سنگی به شکل منشوری دیده می‌شود. کانی‌های فرومنیزین اغلب در اثر فرآیندهای دگرسانی از بین رفته‌اند و تنها قالبی از آنها باقی مانده است. شدت دگرسانی با نزدیک شدن به پهنه‌های کانه‌زایی منگنز افزایش می‌یابد.

واحد آهک گودابه‌ای: در این منطقه، دو نوع سنگ آهک، گودابه‌ای و میکریتی دیده می‌شوند. آهک گودابه‌ای دارای ریزسنگواره‌های فراوانی از جنس فرامیفینفر گلوبوترونکانا و گلوبوژرینا اربیتولینا است. آهک‌های میکریتی دربردارنده کلسیت‌های متبلور در یک زمینه میکریتی هستند.

واحد شیل آهکی تا رادیولاریتی: این سنگ‌ها با رنگ رخنمون خاکستری تا مایل به قرمز در بسیاری از بخش‌ها، آهک‌های گودابه‌ای را با همبری عادی می‌پوشانند.

کانه‌زایی منگنز در منطقه مورد بررسی به صورت عدسی-های گسسته در بالای گدازه‌های بالشی و محل همبری این گدازه‌ها با واحد آهک گودابه‌ای دیده می‌شود (شکل ۲). وجود آهک‌های گودابه‌ای در محل همبری با ماده معدنی بیانگر تشکیل آنها در یک محیط رسوبی و به صورت چینه‌سان است. کانسنگ‌های منگنز (شکل‌های ۳ الف و ب) اغلب دارای هندسه عدسی‌شکل هم‌روند با لایه‌بندی و بافت‌های ماده معدنی شامل دانه‌پراکنده، توده‌ای، نواری، گل‌کلمی، جانشینی و برشی هستند.



شکل ۳ تصاویر صحرایی، نمونه دستی و میکروسکوپی از کانسنگ‌های منگنز مورد بررسی: الف) نمایی از برونزد کانسار منگنز مزرعه، ب) نمونه دستی از کانسنگ منگنز، پ) تصویر میکروسکوپی با نور بازتابی از پیرولوزیت با ناهمسانگردی نمایان در نور قطبیده متقاطع (XPL)، ت) پسیلوملان با بافت خوشه‌انگوری در کنار براونیت با خاموشی موجی در نور XPL ، ث) همزیستی پسیلوملان با مانگانیت در نور قطبیده صفحه‌ای (PPL)، ج) پسیلوملان با بافت گل کلمی در نور XPL . (Py: پیرولوزیت، Psi: پسیلوملان ، Pyl: پیرولوزیت، Br: براونیت و Mon: مانگانیت).

[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.621]

فرآیندهای زمین‌ساختی با ایجاد گسل، شکستگی و سامانه‌های درزه‌ای با سازوکارهای متفاوت، بر واحدهای سنگی میزبان افیولیتی، آهک‌ها و ماده معدنی رخنمون یافته اثر داشته‌اند. کانسنگ‌های منگنز دستخوش فرآیند غنی‌شدگی برونزاد شده‌اند. گسترش اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن با طیفی از رنگ قرمز تا قهوه‌ای و زرد به صورت هاله پیرامون عدسی‌های منگنز، بیانگر آثار فرآیندهای برونزاد است.

کانی‌شناسی کانسنگ

بر اساس بررسی‌های میکروسکوپی و الگوهای XRD (شکل ۴)، کانی‌های فلزی کانسنگ‌های منگنز شامل پیرولوزیت، پسیلوملان، مانگانیت، براونیت و در مقادیر کمتر هماتیت وگوتیت هستند که با کانی‌های باطله چون کوارتز و کلسیت همراهی می‌شوند.

پیرولوزیت: این کانه در زیر میکروسکوپ و در شرایط نور قطبی ساده، به صورت بلورهای درشت با بافت متراکم و به رنگ زرد مایل به خاکستری و زرد مایل به قهوه‌ای دیده می‌شود. این کانه با داشتن رخ کامل نامنظم و ناهمسانگردی شدید به‌آسانی قابل‌تشخیص است (شکل ۳ پ). این کانه حجم قابل ملاحظه ای از کانسنگ‌های منطقه مورد بررسی را تشکیل داده و در نمونه‌های دستی، ساخت صدفی از خود نشان می‌دهد (شکل ۳ ب). در بعضی از مقاطع، پیرولوزیت فضاهای خالی کانسنگ را پر نموده است. در واقع، پیرولوزیت‌ها درون کانسنگ‌ها یک کانی ثانویه به شمار می‌آیند و از اکسایش کانی‌هایی چون مانگانیت و کریپتوملان- پسیلوملان، طی مراحل درونزایی ایجاد شده‌اند.

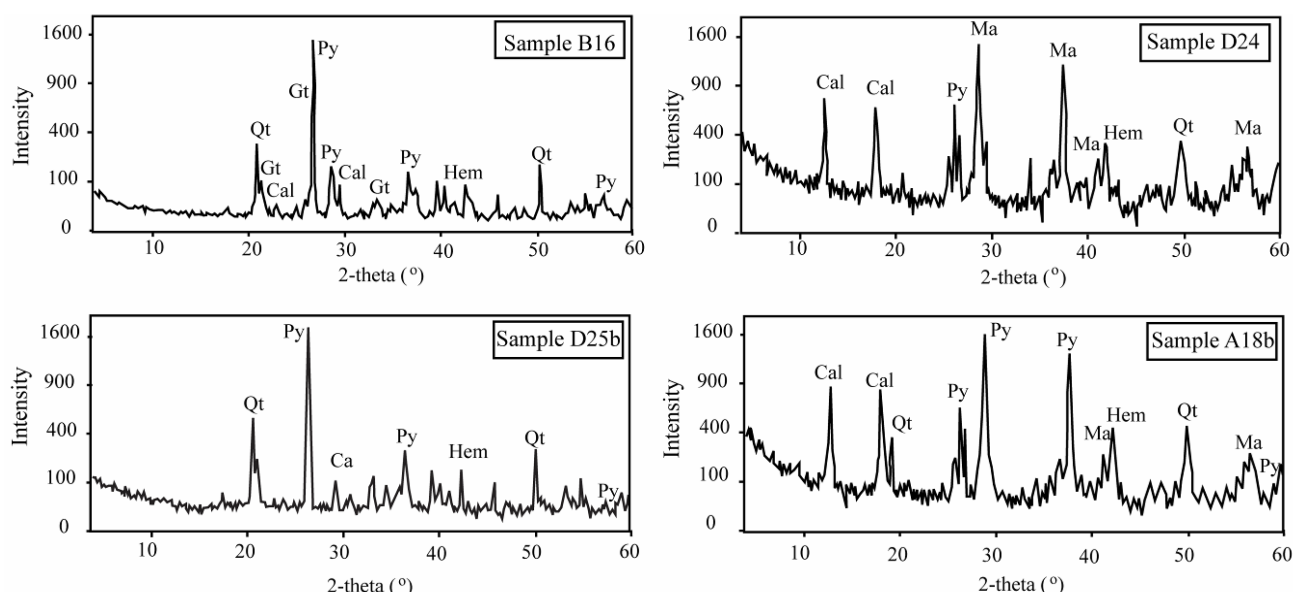
مانگانیت: این کانی نسبت به پیرولوزیت فراوانی کمتری دارد و بصورت همزیست با پیرولوزیت دیده می‌شود. رنگ آن خاکستری مایل به زرد یا صورتی بوده و بصورت بخشی با پیرولوزیت جانشین شده است.

پسیلوملان- کریپتوملان: این کانی‌های اکسیدی منگنز شامل Mn^{4+}، K و Ba هستند و بافت‌های خوشه انگوری (شکل ۳ت)، گل کلمی (شکل ۳ث) و قلوه‌ای دارند و همزیست با بلورهای سوزنی کشیده مانگانیت (شکل ۳ ج) دیده می‌شوند.

براونیت: این کانی فراوانی قابل توجه داشته و اغلب همراه با پیرولوزیت در کانسنگ‌های منگنز حضور دارد. براونیت در نمونه‌های دستی به رنگ خاکستری است و در زیر میکروسکوپ خاموشی موجی نشان می‌دهد (شکل ۳ت).

زمین‌شیمی

ترتیب فراوانی اکسیدها در کانسنگ‌های مورد بررسی به صورت $Fe_2O_3>SiO_2>MnO>CaO>Al_2O_3>MgO>P_2O_5>TiO_2>Na_2O=K_2O$ است. فراوانی عناصر جزئی نیز به صورت $Ba>Ni>Sr>Cu>Zn>Cr>Pb>Zr>Y>Co>Cs>Hf>Ga>Rb>Sc>Ta>Nb>U>Ta$ است (جدول ۱).



شکل۴ الگوهای XRD برای چهار کانسنگ منگنز انتخابی (C: کریپتوملان، Ma: مانگانیت، Py: پیرولوزیت، Q: کوارتز، Gt: گوتیت، Ca: کلسیت و He: هماتیت).

[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.621]

جدول ۱ نتایج تجزیه کانسنگ‌های مورد بررسی از کانسار منگنز مزرعه به روش‌های XRF و ICP-MS .

	B14	B16	D25	D24	B16b	D25b	D35	A18b	D36	A20b
SiO_2 (wt.%)	۲۱٫۳۲	۲۳٫۴۹	۳۱٫۶۴	۲۹٫۷۶	۱۲٫۲۵	۲۵٫۲۹	۲۳٫۰۷	۱۳٫۹۶	۳۶٫۸۳	۲۴٫۲۶
TiO_2	۰٫۱۱	۰٫۱۱	۰٫۳۵	۰٫۱۶	۰٫۱۱	۰٫۲۵	۰٫۱۳	۰٫۲۲	۰٫۳۳	۰٫۱۹
Al_2O_3	۳٫۴۱	۳٫۸۹	۸٫۰۲	۶٫۹۶	۲٫۷۴	۶٫۷۲	۴٫۱۶	۴٫۷۶	۸٫۰۳	۴٫۵۱
Fe_2O_3	۳۸٫۲۵	۳۶٫۹۹	۲۶٫۷۹	۳۰٫۱۲	۳۹٫۸۵	۲۸٫۸۴	۴۰٫۹۹	۴۲٫۳۶	۲۰٫۱۵	۳۰٫۹۹
CaO	۵٫۵۵	۵٫۳۱	۱۴٫۶۸	۵٫۵۶	۴٫۵۸	۹٫۵۹	۳٫۹۹	۶٫۴۵	۱۳٫۲۱	۵٫۱۹
Na_2O	۰٫۱۳	۰٫۰۶	۰٫۰۷	۰٫۱۶	۰٫۰۷	۰٫۰۶	۰٫۰۵	۰٫۰۶	۰٫۰۵	۰٫۰۶
K_2O	۰٫۱۱	۰٫۰۵	۰٫۰۶	۰٫۴۲	۰٫۰۴	۰٫۰۴	۰٫۰۵	۰٫۰۵	۰٫۰۱	۰٫۰۴
MgO	۰٫۸۲	۱٫۰۵	۱٫۲۵	۴٫۲۵	۱٫۰۲	۱٫۶۶	۱٫۱۴	۰٫۹۹	۱٫۳۳	۱٫۱۲
MnO	۱۷٫۸۱	۱۶٫۸۴	۱۱٫۲۲	۱۶٫۴۵	۳۰٫۲۸	۲۰٫۰۳	۱۵٫۵۹	۲۳٫۶۷	۱۱٫۹۲	۲۴٫۵۸
P_2O_5	۱٫۴۵	۱٫۳۶	۰٫۸۳	۰٫۷۷	۰٫۹۳	۰٫۳۷	۰٫۲۵	۰٫۸۵	۰٫۶۲	۰٫۵۲
LOI	۱۱٫۰۲	۱۰٫۸۱	۵٫۰۳	۵٫۳۶	۸٫۰۶	۷٫۰۹	۱۰٫۴۲	۶٫۶۱	۷٫۵۱	۸٫۵۱
مجموع	۹۹٫۹۸	۹۹٫۹۶	۹۹٫۹۴	۹۹٫۹۶	۹۹٫۹۳	۹۹٫۹۴	۹۹٫۸۴	۹۹٫۹۸	۹۹٫۹۹	۹۹٫۹۷
Co (ppm)	۶۳٫۲۰	۶۸٫۱۰	۶۸٫۳۰	۶۵٫۵۰	۸۱٫۲۰	۷۰٫۲۰	۶۵٫۱۰	۷۷٫۹۰	۸۸٫۴۰	۶۸٫۲۰
Cr	۳۲۲	۱۶۶	۲۲۵	۱۷۸	۵۴۶	۲۵۶	۱۴۷	۱۲۵	۲۲۸	۶۵۴
Cs	۱۰٫۳۰	۱۱٫۳۰	۱۵٫۵	۱۳٫۳۰	۲۳٫۳۰	۲۵٫۵۰	۱۴٫۷۰	۲۵٫۵۰	۱۶٫۴۰	۲۴٫۴۰
Ga	۶٫۳۲	۸٫۵۶	۱۱٫۶۵	۹٫۰۲	۶٫۸۸	۱۰٫۴۴	۱۰٫۶۶	۱۰٫۵۶	۱۸٫۹۹	۹٫۶۶
Hf	۱۴٫۴۰	۱۲٫۶۰	۱۲٫۵۰	۱۱٫۱۰	۱۹٫۲۰	۱۶٫۶۰	۱۴٫۵۰	۱۵٫۵۰	۱۵٫۶۰	۱۴٫۴۰
Nb	۵٫۳۰	۴٫۴۰	۲٫۳۰	۴٫۱۰	۲٫۹۰	۳٫۲۰	۶٫۶۰	۳٫۴۰	۵٫۵۰	۲٫۵۰
Rb	۹٫۹۰	۱۰٫۱۰	۱۲٫۳۰	۱۱٫۲۰	۱۲٫۲۰	۸٫۸۰	۱۳٫۵۰	۴٫۸۰	۱۴٫۴۰	۸٫۵۰
Ni	۸۲۵	۸۵۵	۵۴۰	۶۸۷	۴۵۸	۹۶۶	۷۷۱	۲۹۰	۵۱۳	۹۱۵
Ba	۳۰۰٫۲	۱۱۶٫۵	۵۲۵٫۱	۲۹۳٫۶	۴۵۵٫۲	۶۲٫۱	۱۸۴۱٫۲	۹۹۹٫۸	۱۶۴۵٫۸	۶۲۱٫۲
Sr	۴۳۰٫۲	۱۷۴٫۱	۶۸۷٫۱	۹۸۷٫۴	۲۸۲٫۱	۷۱۵٫۵	۲۴۱٫۱	۸۷۴٫۲	۵۲۲٫۲	۷۴۲٫۳
Ta	۳٫۳	۶٫۵	۴٫۲	۵٫۵	۴٫۴	۶٫۵	۲٫۶	۳٫۶	۳٫۳	۴٫۴
Th	۰٫۷۷	۲٫۱۵	۳٫۱۲	۲٫۳۳	۰٫۵۶	۰٫۸۷	۱٫۱۱	۰٫۴۵	۰٫۹۵	۰٫۲۳
U	۱٫۲۳	۴٫۰۲	۳٫۵۴	۳٫۰۳	۳٫۷۸	۴٫۰۲	۳٫۸۹	۳٫۰۳	۳٫۴۷	۳٫۲۶
Sc	۸	۷	۱۶	۱۰	۵	۱۱	۸	۱۱	۱۳	۸
V	۹۹۹	۸۸۷	۸۸۸	۹۵۴	۵۵۵	۷۸۹	۹۹۹	۷۸۴	۸۰۳	۸۸۸
Cu	۴۹۸٫۳	۱۷۷٫۳	۱۳۱٫۲	۸۸٫۸	۲۵۹٫۶	۹۱۶٫۳	۶۷۴٫۱	۵۳۲٫۱	۸۶۶٫۳	۸۲٫۳
Pb	۱۲۹٫۲	۱۰۶٫۲	۱۲۳٫۱	۲۰۵٫۳	۱۰۵٫۳	۱۰۳٫۶	۱۶۱٫۲	۱۲۴٫۴	۱۴۱٫۲	۱۸۸٫۳
Zn	۱۹۲٫۳	۲۸۳٫۲	۲۷۶٫۵	۳۴۶٫۹	۲۳۱٫۱	۳۲۶٫۵	۴۰۹٫۱	۳۶۹٫۲	۴۳۰٫۲	۳۹۷٫۲
Y	۱۳۱٫۰۲	۱۳۶.٫۰۵	۱۳۳٫۲۱	۱۳۵٫۵۱	۹۶٫۸۷	۱۴۷٫۵۴	۱۰۵٫۶۵	۲۰۹٫۲۱	۱۳۷٫۴۵	۱۱۵٫۴۴
Zr	۸۹	۸۶	۱۲۵	۱۱۱	۱۴۷	۱۶۴	۱۵۵	۱۳۵	۱۴۵	۱۶۵
La (ppm)	۱۴۷٫۹	۱۴۹٫۶	۱۴۸٫۳	۱۵۱٫۲	۱۱۰٫۲	۱۸۹٫۱	۱۴۶٫۵	۲۳۱٫۲	۱۳۹٫۹	۱۳۲۵٫۶
Ce	۳۹٫۹	۳۶٫۶	۷۵٫۲	۴۸٫۹	۲۳٫۴	۷۲٫۲	۴۴٫۲	۵۵٫۴	۹۰٫۱	۴۶٫۱
Pr	۳۶٫۰۱	۳۵٫۶۹	۳۷٫۰۶	۳۴٫۹۹	۲۴٫۶۲	۴۶٫۹۹	۳۴٫۴۱	۵۱٫۵۱	۳۶٫۸۷	۳۲٫۴۵
Nd	۱۵۰٫۲	۱۴۹٫۵	۱۵۲٫۴	۱۴۱٫۱	۱۰۴٫۵	۱۹۵٫۲	۱۳۷٫۵	۲۲۰٫۱	۱۵۴٫۶	۱۳۶٫۲
Sm	۲۶٫۸۸	۲۷٫۱۲	۲۷٫۸۸	۲۵٫۳۳	۱۸٫۵۱	۳۴٫۸۴	۲۵٫۶۶	۳۷٫۴۵	۲۸٫۴۱	۲۴٫۲۱
Eu	۶٫۷۱	۶٫۶۸	۶٫۷۷	۶٫۵۱	۴٫۶۵	۸٫۳۱	۶٫۱۱	۹٫۴۵	۶٫۶۶	۵٫۹۵
Gd	۲۹٫۶۳	۲۸٫۹۹	۲۹٫۹۶	۲۸٫۶۵	۲۰٫۵۱	۳۵٫۵۰	۲۶٫۵۵	۴۱٫۳۱	۲۹٫۴۸	۲۶٫۱۲
Tb	۴٫۹۸	۴٫۸۸	۵٫۲۰	۴٫۸۱	۳٫۳۶	۶٫۰۲	۴٫۵۳	۷٫۱۶	۴٫۹۵	۴٫۴۴
Dy	۲۵٫۲۱	۲۴٫۶۵	۲۴٫۹۶	۲۵٫۱۱	۱۸٫۶۹	۳۰٫۴۹	۲۲٫۹۵	۳۷٫۸۸	۸۸۲۴	۲۳٫۰۵
Ho	۴٫۵۱	۴٫۴۴	۴٫۶۱	۴٫۵۱	۳٫۱۶	۵٫۵۵	۴٫۰۶	۶٫۹۵	۴٫۳۳	۴٫۱۱
Er	۱۳٫۶۵	۱۳٫۳۱	۱۳٫۴۴	۱۳٫۸۴	۹٫۶۶	۱۶٫۵۷	۱۲٫۴۱	۲۰٫۶۵	۱۲٫۹۳	۱۲٫۳۲
Tm	۱٫۶۸	۱٫۶۲	۱٫۶۵	۱٫۷۲	۱٫۱۷	۲٫۰۶	۱٫۵۸	۲٫۴۸	۱٫۵۶	۱٫۵۵
Yb	۱۰٫۸۸	۱۰٫۹۱	۱۱٫۱۵	۱۱٫۰۳	۷٫۸۸	۱۳٫۵۲	۱۰٫۲۹	۱۷٫۲۳	۲۰٫۸۸	۹٫۹۹
Lu	۱٫۵۶	۱٫۵۲	۱٫۶۳	۱٫۶۱	۱٫۱۵	۱٫۸۴	۱٫۴۳	۲٫۳۶	۱٫۵۶	۱٫۴۱

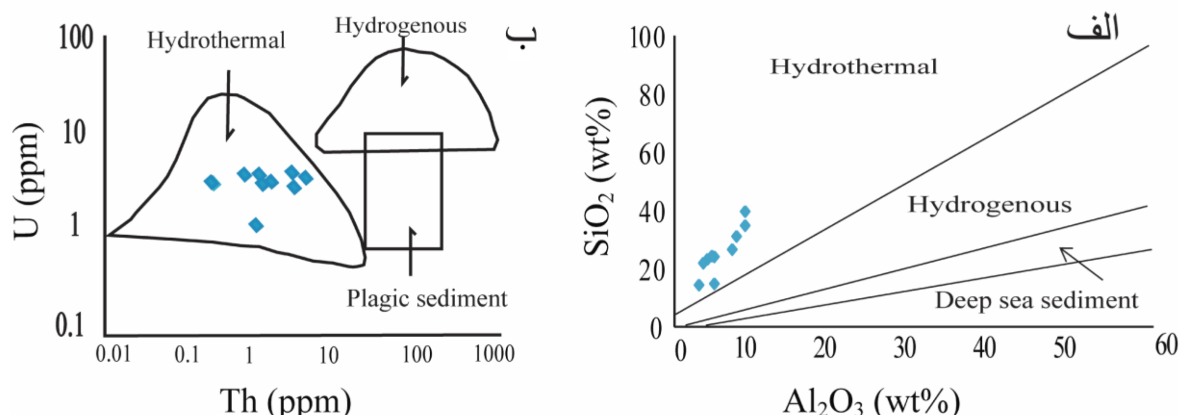
[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.621]

عناصر اصلی: امروزه از شاخص‌های زمین‌شیمیایی متعددی برای تشخیص نوع کانه‌زایی (گرمابی، آبزاد و درونزادی)، میزان ورود مواد آواری به درون ماده معدنی و شرایط تشکیل (چون پتانسیل اکسایش و کاهش، عمق و دما) کانسارهای منگنز استفاده می‌شود.

از مهمترین شاخص‌های زمین‌شیمیایی برای تعیین نوع کانه‌زایی ذخایر منگنز نسبت Mn/Fe است. این نسبت برای ذخایر منگنز گرمابی بین ۰/۱ تا ۱۰ و برای ذخایر منگنز آبزاد برابر با ۱ است [۱۷]. در کانسنگ‌های منگنز مزرعه، مقدار Fe_2O_3 بین ۲۰/۱۵ تا ۴۲/۳۶ درصد وزنی (به طور متوسط ۳۳/۱۷ درصد وزنی) است. مقدار MnO نیز در گستره ۱۱/۹۲ تا ۳۰/۲۸ (به طور متوسط ۲۰/۷۳) درصد وزنی در تغییر است. نسبت Mn/Fe برای کانسنگ‌ها ۰/۸۴ تا ۲/۹۶ درصد وزنی (به طور متوسط ۱/۴۱ درصد وزنی) است. با توجه به این مقادیر می‌توان گفت که کانسار منگنز مزرعه دارای خاستگاه گرمابی است.

بررسی‌های انجام شده نشان داده است که برپایه تمرکز عناصری چون Si و Al می‌توان به نوع کانه‌زایی منگنز پی برد [۱۸]. ذخایر منگنز با خاستگاه گرمابی مقدار SiO_2 بالاتری در مقایسه با Al_2O_3 نسبت به ذخایر منگنز آبزاد دارند. همچنین، مقدار SiO_2 در مقایسه با Al_2O_3 در ذخایر منگنز آبزاد بیشتر از رسوب های منگنزدار عمیق دریایی است [۱۸]. براساس نمودار دومتغیره SiO_2 نسبت به Al_2O_3 (شکل ۵ الف)، کانسار منگنز مزرعه دارای خاستگاه گرمابی است. افزون بر این، نسبت بالای SiO_2، وجود بازالت بالشی و حضور سنگواره‌های رادیولاریتی در آهک‌ها و چرت‌های منگنزدار نشان دهنده تشکیل کانسنگ‌های منگنز در اعماق اقیانوس هستند. مقدار اکسیدهایی چون Al_2O_3 و TiO_2 می‌تواند برای برآورد مقدار مواد آواری درون ماده معدنی استفاده شود [۱۹، ۲۰]. بر این اساس، مقدار Al_2O_3 بیشتر از ۳/۵ درصد وزنی و مقدار TiO_2 بیش از ۰/۱۴ درصد وزنی بیانگر وجود مواد آواری در ذخایر منگنز است [۲۰]. مقدار Al_2O_3 در کانسنگ‌های مورد بررسی در گستره ۲/۷۴ تا ۸/۰۳ درصد وزنی (به طور متوسط ۵/۳۴ درصد وزنی) و مقدار TiO_2 در کانسنگ‌ها بین ۰/۱۱ تا ۰/۳۵ درصد وزنی (به طور متوسط ۰/۲۱ درصد وزنی) متغیر است. این مقادیر آشکارا نشانگر وجود مواد آواری در کانسنگ‌های مورد بررسی هستند.

عناصر جزئی: ذخایر گرمابی و آبزاد منگنز را می‌توان بر پایه نسبت‌های زمین‌شیمیایی چون Co/Zn از هم تفکیک نمود [۲۱، ۲۲]. بررسی‌های انجام شده نشان داده است که نسبت Co/Zn حدود ۰/۱۵ مربوط به ذخایر منگنز نوع گرمابی و مقدار حدود ۲/۵ گویای کانسارهای منگنز نوع آبزاد است [۲۱]. در کانسار مزرعه، گستره تغییرات این نسبت ۰/۱۳ تا ۰/۳۵ (به طور متوسط ۰/۲۲) است (جدول ۲). بر این اساس می‌توان خاستگاه گرمابی را برای کانسنگ‌های مورد بررسی در نظر گرفت.



شکل ۵ موقعیت کانسنگ‌های مورد بررسی در نمودارهای دو متغیره (الف) SiO_2 نسبت به Al_2O_3 [۱۹] و (ب) U نسبت به Th [۲۳].

[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.621]

جدول ۲ شاخص‌های زمین‌شیمیایی محاسبه شده برای کانسنگ‌های منگنز مورد بررسی.

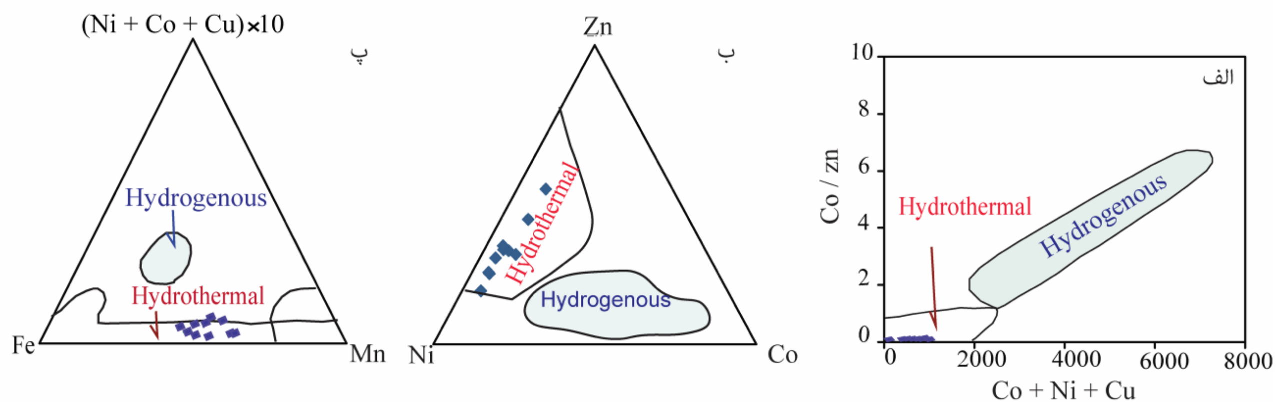
	B14	B16	D25	D24	B16b	D25b	D35	A18b	D36	A20b
∑REE	۵۷۰/۶	۸۱۷/۶	۸۵۴/۸	۸۱۸/۶	۵۸۱/۲	۱۰۵۲/۹	۸۷۰/۴	۱۲۱۸/۱	۸۶۴/۷	۷۵۱/۲
La/Ce	۹/۶	۱۰/۵۸	۵/۱۱	۸/۰۱	۱۲/۱۹	۶/۷۸	۸/۵۸	۱۰/۸	۴/۰۲	۷/۶۲
$(La/Nd)_n$	۱/۹	۱/۹۳	۱/۸۸	۲/۰۷	۲/۰۳	۱/۸۷	۲/۰۵	۲/۰۳	۱/۷۵	۱/۹۲
$(Dy/Yb)_n$	۱/۵۱	۱/۴۷	۱/۴۶	۱/۴۸	۱/۵۴	۱/۴۷	۱/۴۵	۱/۴۳	۰/۷۸	۱/۵
Eu/Eu*	۰/۷۳	۰/۷۳	۰/۷۲	۰/۷۴	۰/۷۳	۰/۷۲	۰/۷۲	۰/۷۴	۰/۷۰	۰/۷۲
Ce/Ce*	۰/۱۳	۰/۱۲	۰/۲۵	۰/۱۶	۰/۱۱	۰/۱۹	۰/۱۵	۰/۱۲	۰/۳۰	۰/۱۷
Co/Zn	۰/۳۳	۰/۲۴	۰/۲۵	۰/۱۹	۰/۳۵	۰/۲۲	۰/۱۶	۰/۲۱	۰/۲۱	۰/۱۷
Mn/Fe	۱/۰۳	۱/۰۱	۰/۹۳	۱/۲۱	۱/۶۸	۱/۵۴	۰/۸۴	۱/۲۴	۱/۳۱	۱/۷۶

تمرکز عناصری چون U و Th از دیگر شاخص‌های زمین‌شیمیایی هست که برای تعیین خاستگاه کانسارهای منگنز می‌تواند استفاده شود. فراوانی U به محلول‌های گرمابی نسبت داده می‌شود. فراوانی Th به میزان ورود مواد آواری به محیط بستگی دارد [۱۸]. از اینرو، تمرکز U در محیط‌های گرمابی بیشتر از Th است [۲۴]. جایابی کانسنگ‌های مورد بررسی در نمودار دو متغیره U نسبت به Th (شکل ۵ ب) نشانگر خاستگاه گرمابی برای کانسار منگنز مزرعه است. در این پژوهش، از نمودار دو متغیره Co/Zn نسبت به Co + Ni + Cu [۲۱] (شکل ۶ الف)، نمودار سه متغیره Zn–Ni–Co [۲۵] (شکل ۶ ب) و نمودار سه متغیره Mn–Fe–(Co + Ni + Cu) × 10 [۲۴] (شکل ۶ پ) برای تعیین نوع کانسار منگنز مزرعه استفاده گردید. بر این اساس، نوع کانه‌زایی کانسار مورد بررسی را می‌توان گرمابی در نظر گرفت.

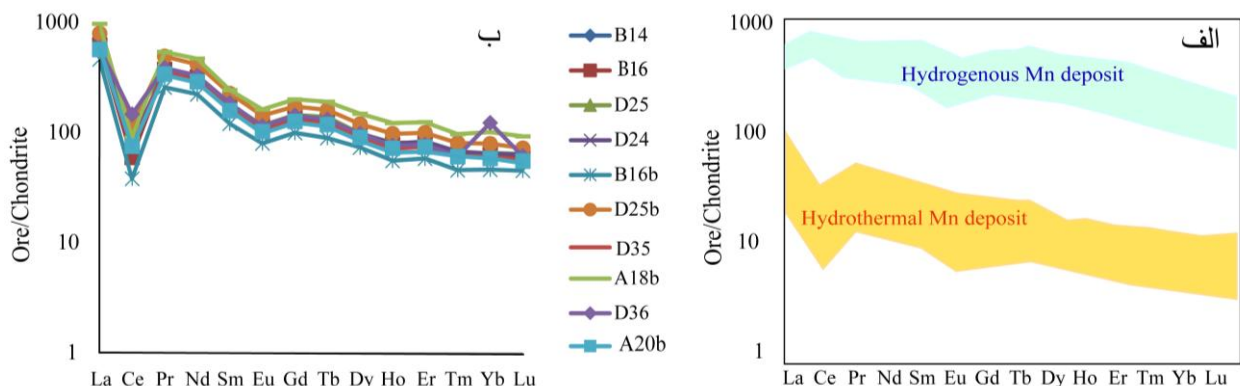
عناصر خاکی نادر (REE): مقدار و الگوی توزیع لانتانیدها در کانسنگ‌های منگنز می‌توانند به عنوان یک شاخص زمین‌شیمیایی مهم برای تعیین نوع کانسار و سازوکار تشکیل استفاده شود [۲۶]. تغییرات ∑REE در کانسنگ‌های مورد بررسی در گستره ۵۷۰ تا ۱۲۱۸ گرم در تن (به طور متوسط ۷۶۷ گرم در تن) متغیر است. این مقادیر بیش از مقادیر مربوط به ذخایر منگنز دارای خاستگاه گرمابی (کمتر از ۱۰۰ گرم در تن) و کمتر از مقادیر مربوط به ذخایر منگنز آبزاد (بیش از ۱۰۰۰ گرم در تن) هستند. در شکل ۷ الف الگوی توزیع لانتانیدهای بهنجار شده به کندریت برای ذخایر منگنز گرمابی و ذخایر منگنز آبزاد شناخته شده در دنیا مقایسه شده است [۲۷]. مقایسه این دو الگو با الگوی توزیع لانتانیدهای بهنجار شده به کندریت برای کانسنگ‌های مورد بررسی (شکل ۷ب) آشکارا نشان می‌دهد که روند توزیع لانتانیدها در کانسنگ‌های منگنز مزرعه بیشترین شباهت را به ذخایر منگنز گرمابی دارد، با این توضیح که تمرکز لانتانیدها بیشتر از ذخایر گرمابی است. به نظر می رسد که اثر فرآیندهای درونزایی بر کانسنگ‌های منگنز باعث این غنی‌شدگی شده است.

براساس بررسی‌های انجام شده، سیال‌های گرمابی پوسته‌ای دارای نسبت La/Ce نزدیک به آب دریا هستند (حدود ۲/۸)، در حالی که این نسبت در سیال‌های آبزاد پوسته‌ای حدود ۰/۲۵ است [۲۸]. نسبت یاد شده در کانسنگ‌های منگنز مورد بررسی ۲/۲۰ تا ۱۲/۱۹ (به طور متوسط ۷/۷۷) بوده و از این رو، کانسار منگنز مزرعه خاستگاه گرمابی محتمل‌تر از خاستگاه آبزاد است. از دیگر شاخص‌های زمین‌شیمیایی که می‌توان برای تعیین نوع کانه‌زایی منگنز استفاده نمود، نسبت‌های $(La/Nd)_n$ و $(Dy/Yb)_n$ هستند. نسبت $(La/Nd)_n$ برای سیال‌های گرمابی از ۳/۰ تا ۷/۴ و برای اکسیدهای پوسته‌ای منگنز از ۲/۷ تا ۴/۳ متغیر است. افزون بر این، نسبت $(Dy/Yb)_n$ سیال‌های گرمابی در گستره ۰/۶-۲/۱ و برای اکسیدهای پوسته‌ای منگنز در گستره ۰/۴ تا ۱/۲ متغیر است [۲۹]. این دو نسبت در کانسنگ‌های مورد بررسی به ترتیب ۱/۵ تا ۲/۵۹ (به طور متوسط ۲) و ۰/۷۸ تا ۱/۵۱ (به طور متوسط ۱/۴۲) هستند (جدول ۲). که آشکارا خاستگاه گرمابی را برای کانسار منگنز مزرعه پیشنهاد می‌کنند.

فراوانی Eu و Ce عوامل بسیار مهمی برای تعیین و ارزیابی شرایط اکسایش و کاهش محیط تشکیل کانسنگ منگنز به شمار می‌روند. بی‌هنجاری منفی ضعیف Ce مشخصه مواد با خاستگاه آتشفشانی و سیال‌های گرمابی است [۳۰]. بی‌هنجاری منفی شدید Ce از شاخص‌های سیال‌های گرمابی دما پایین چون پهنه‌های گسترش کف اقیانوس‌ها و نقاط داغ است [۳۱]. بی‌هنجاری مثبت Ce مربوط به اکسی‌هیدروکسیدهای کف دریای امروزی و گرهگ‌های کف دریا است [۳۲]. بی‌هنجاری مثبت شدید Eu مشخصه سیال های گرمابی دما بالا [۳۳] و بی‌هنجاری منفی Eu بیانگر واکنش ناکافی آب‌های زیرزمینی با سنگ‌های آتشفشانی زیردریایی و یا دمای پایین سیال های گرمابی است [۳۴]. در این پژوهش، برای محاسبه مقادیر بی‌هنجاری‌های Eu و Ce به ترتیب از روابط $Eu/Eu^* = Eu_n/(Sm_n \times Gd_n)^{0.5}$ و $Ce/Ce^* = Ce_n/(La_n \times Pr_n)^{0.5}$ [۳۵] استفاده گردید که n بهنجار شدن عناصر خاکی نادر به کندریت را نشان می‌دهد. بر این اساس، مقدار بی‌هنجاری Ce در کانسنگ‌های مورد بررسی ۰/۱۱ تا ۰/۷۱ (به طور متوسط ۰/۲۲) است که از این نظر به سیال‌های گرمابی دما پایین شباهت دارند. بی‌هنجاری Eu از ۰/۷۲ تا ۰/۸۳ (به طور متوسط ۰/۷۳) است که به نوبه خود دمای پایین سیال‌های گرمابی ایجاد کننده کانسنگ‌های منگنز مزرعه را نشان می‌دهد.



شکل ۶ موقعیت کانسنگ‌های مورد بررسی در الف) نمودار دومتغیره Co/Zn در برابر Co+Ni+Cu [۲۲]، (ب)، نمودار سه‌متغیره Zn–Ni–Co [۲۴] و (پ) و در نمودار سه‌متغیره Mn–Fe–(Co + Ni + Cu) × 10 [۲۱] که براساس هر سه نمودار، کانسنگ‌های مورد بررسی در گستره گرمابی قرار دارند.



شکل ۷ (الف) الگوی توزیع REE های بهنجار شده به کندریت برای ذخایر منگنز آبزاد و گرمابی شناخته شده در دنیا [۲۲]. (ب) الگوی توزیع REE به هنجار شده به کندریت [۲۷] برای کانسنگ‌های مورد بررسی از کانسار مزرعه. مقایسه این دو الگو بیانگر گرمابی بودن نوع کانسار منگنز مزرعه است.

[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.621]

برداشت

مهمترین نتایج بدست آمده از بررسی‌های کانی‌شناسی و زمین-شیمیایی کانسار منگنز مزرعه در جنوب غرب شهر ماکو، شمال استان آذربایجان‌غربی، شمال غرب ایران عبارتند از:

۱- کانسنگ‌های منگنز مزرعه به عنوان بخشی از مجموعه افیولیتی خوی- ماکو، به صورت عدسی‌های گسسته در محل همبری بازالت‌های بالشی و آهک‌های گودابه ای گسترش یافته‌اند.

۲- کانی‌شناسی کانسنگ ساده بوده و شامل کانی‌های پیرولوزیت، مانگانیت، کریپتوملان، پسیلوملان، براونیت، هماتیت و گوتیت است. این کانی‌های فلزی با کانی‌های باطله چون کوارتز و کلسیت همراهی می‌شوند.

۳- شاخص‌های زمین‌شیمیایی چون Mn/Fe، SiO_2/Al_2O_3، Co/Zn، U/Th، La/Ce، $(La/Nd)_n$ و $(Dy/Nd)_n$ همراه با نمودارهای دو و سه‌متغیره Co/Zn- (Co+Ni+Cu)، Zn-Ni-Co و Mn-Fe-(Co+Ni+Cu)×10 نشانگر خاستگاه گرمابی کانسار مورد بررسی هستند.

۴- رخداد بی‌هنجاری‌های منفی Eu و Ce گویای تشکیل و گسترش کانسار منگنز از سیال‌های گرمابی دما پایین هستند.

۵- الگوی توزیع لانتانیدها در کانسنگ‌های منگنز بیشترین شباهت را به ذخایر گرمابی دارد. بیشتر بودن مقدار REE در کانسنگ‌های مزرعه نسبت به ذخایر منگنز گرمابی شناخته شده و همچنین کمتر بودن تمرکز لانتانیدها در کانسنگ‌های مزرعه نسبت به ذخایر منگنز آبزاد شناخته شده نشان می‌دهند که عملکرد فرآیندهای درونزادی نقش مهمی در افزایش مقدار لانتانیدها در کانسنگ‌های منگنز گرمابی مزرعه دارند.

قدردانی

این پژوهش از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه ارومیه برخوردار بوده است که نگارندگان سپاس و قدردانی خود را از مسؤولین اعلام می‌دارند. همچنین، از مدیریت و کارشناسان محترم شرکت اسپیر برای فراهم نمودن اطلاعات اولیه و دسترسی به کانسار منگنز مزرعه قدردانی می‌گردد. نویسندگان از نظرها و پیشنهادهای داوران محترم مجله کانی‌شناسی و بلورشناسی سپاسگزاری می‌نمایند.

مراجع

[1] Polgári M., Hein J. R., Vigh T., Szabó-Drubina M., Fórizs I., Bíró L., Müller A., Tóth A. L., *"Microbial processes and the origin of the Úrkút manganese deposit, Hungari"*, Ore Geology Reviews 47 (2012) 87–109.

[2] Jach R., Dudek T., *"Origin of a Toarcian manganese carbonate/silicate deposit from the Krízna ˇ unit, Tatra Mountains, Poland"*, Chemical Geology 224 (2005) 136–152.

[3] Roy S., *"Genetic diversity of manganese deposition in the terrestrial geological record"*, In: Nicholson K., Hein J. R., Buhn B., Dasgupta S., (Eds.), Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits. Geological Society, London, (1997) 5–27.

[4] Kuleshow V. N., *"Manganese deposits: Communication 1. Genetic models of manganese ore formation"*, Lithology and Mineral Resources 46 (2011) 473–493.

[5] Fan D., Yang P., *"Introduction to and classification of manganese deposits of China"*, Ore Geology Reviews 15 (1999) 1–13.

[6] Akbari R., Hosseini M., Ghazanfari M., *"Geochemistry and economic geology of the Venarch manganese deposit, Qom province"*, MSc thesis, University of Tabriz (2008) 1–122.

[7] Moghaddasi S. J., Negahban Y., *"Mineralogical and geochemical studies of ore bodies and host rocks in the Robat Karim manganese deposit, southwest of Tehran"*, Payame Noor University (2008) 1–132.

[8] Maghfouri S., *Rastad E., Mousivand F., Choulet F., Ye L., "Geological and geochemical constraints on the Cheshmeh-Frezi volcanogenic stratiform manganese deposit, Southwest Sabzevar basin, Iran"* , Ore Geology Reviews 89 (2017) 96–113.

[9] Zarasvandi A., Lentz D., Rezaei M., Pourkaseb H., *"Genesis of the Nasirabad manganese occurrence, Fars province, Iran: Geochemical evidences"*, Chemie der Erde-Geochemistry 73 (2013) 495–508.

[10] Lotfi M., Sajjadi S. F., Emami M. H., *"Geology, mineralogy, geochemistry and genesis of the Boznin Mn deposit, Ardestan, Ifrahan*

[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.621]

of earth-surface environments", Economic Geology 105 (2010) 535–552.

[21] Toth J. R., *"Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron"*, Geological Society of American Bulletin 91 (1980) 44–54.

[22] Öksüz, N., *"Geochemical characteristics of the Eymir (Sorgun-Yozgat) manganese deposits, Turkey"*, Journal of Rare Earths 29 (2011) 287–296.

[23] Bonatti E., "Metallogenesis at oceanic spreading centers", Earth and Planetary Science Letters 3 (1975) 401–431.

[24] Crerar D. A., Namson J., Chyi M. S., Williams L., Feigenson M. D., *"Manganiferous cherts of the Franciscan assemblage: I. General geology, ancient and modern analogues, and implications for the hydrothermal convection at oceanic spreading centers"*, Economic Geology 77 (1982) 519–540.

[25] Choi J. H., Hariy Y., *"Geochemistry and depositional environment of Mn oxide deposites in the Tokora Belt, norteastern Hokkaido, Japan"*, Economic Geology 87 (1992) 1265–1274.

[26] Bau M., Schmidt K., Koschinsky A., Hein J. R., Usui A., *"Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium"*, Chemical Geology 381 (2014) 1–9.

[27] McDonough, W.F., Sun, S.S., *"Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processe"*, Geological Society of London, Special Publication 42 (1989) 313–345

[28] Fitzgerald C. E., Gillis K. M., *"Hydrothermal manganese oxide deposits from baby bare seamount in the Northeast Pacific Ocean"*, Marine Geology 225 (2006) 145–156.

[29] Nath B. N., Plüger W. L., Roelandts I., *"Geochemical constraints on the hydrothermal origin of ferromanganese encrustations from the Rodriguez Triple Junction, Indian Ocean".* In: Nicholson, K., Hein, J.R., Bühn, B., Dasgupta, S. (Eds.), Manganese mineralization: Geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits. Geological Society, London, Special Publication 119 (1997) 199–211.

[30] Fleet H. J., Henderson, P., Kepme, D. D. C., *"Rare earth element and related chemistry of some drilled Southern Indian Ocean basalts and Province"*, Scientific Quarterly Journal, Geosciences 88 (2013) 88–123.

[11] Kahrazehi M. R., Lotfi M., Ghaderi M., Mohajjel M., Jafari M., *"First report of geochemical characteristics of the Sangan manganese occurrence, northeast Khash (Iran)"*, Indian Journal of Science and Technology 8 (2015) 1–19.

[12] Imamalipour A., *"Investigation of mineralogy and geochemistry of iron manganese deposits in ophiolite deposits north of Chaldoran in northwestern Iran"*, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 18 (2010) 3–14 (in Persian).

[13] Zarrinkoub M. H., Calagari A.A., Barghi B., *"Mineralogy and genesis of Kamar Talar Mn in east of Birjand, southern Korasan, Iran"*, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 17 (2009) 309–318 (in Persian).

[14] Moinvaziri H., *"Toklan manganese deposit in Kurdistan province: A unique process of manganese mineralization"*, Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 2 (2019) 411–422 (in Persian).

[15] Eftekharnejad J., *"Separation of different parts of Iran in terms of construction status in relation to sedimentary areas"*, Journal of the Oil Association 82 (1980) 28–19.

[16] Nabavi M. H., *"An Introduction to the Geology of Iran"*, Geological Survey of Iran Publication (1976) 1–105.

[17] Nicholson K., Nayak V. K., Nanda J. K., *"Manganese ores of the Ghoriajhor Monmunda area, Sundergarh District, Orissa, India: Geochemical evidence for a mixed Mn source"*, Geological Society, London, Special Publication 119 (1997) 117–121.

[18] Sasmaz A., Turkyilmaz B., Ozturk N., Yavuz F., Kumral M., *"Geology and geochemistry of Middle Eocene Maden complex ferromanganese deposits from the Elazıg˘-Malatya region, eastern Turkey"*, Ore Geology Reviews 56 (2014) 352–372.

[19] Nicholson K., *"Contrasting mineralogical and geochemical signatures of manganese oxides"*, Guides to Metallogenesis 87 (1992) 1253–1264.

[20] Maynard J., *"The chemistry of manganese ores through time: A signal of increasing diversity*

[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.621]

[33] Michard A., *"Rare earth element systematics in hydrothermal fluids"*, Geochimica et Cosmochimica Acta 53 (1989) 745–750.
[34] Usui A., Mita N., *"Geochemistry and mineralogy of a modern buserite deposit from a hot spring in Hokkaido, Japan"*, Clays and Clay Minerals 43 (1995) 116–127.
[35] Taylor Y, McLennan S. M., *"The continental crust: Its composition and evolution"*, 1st ed. Oxford, UK: Blackwell (1985).
volcanogenic sediments", Journal of Geophysics Research 81 (1976) 4257–4268.
[31] Hodkinson R. A., Stoffers P., Scholten P., Cronan D. S., Jeschke G., Rogers T. D. S., *"Geochemistry of hydrothermal manganese deposits from the Pitcairn Island hotspot, southeastern Pasific"*, Geochimica et Cosmochimica Acta 58 (1994) 5011–5029.
[32] Kunzendorf H., Glasby G. P., *"Minör and rare earth elements in manganese crusts and nodules and sediments from the Manihiki Plateau and adjacent areas: Results of HMNZS Tui Cruises"*, Marine Georesources and Geotechnology 12 (1994) 271–281.

[DOI: 10.61186/ijcm.31.4.621]